

REMARKS**Summary of the Office Action**

Claims 1-6 stand rejected under 35 U.S.C. § 102(b) as being fully anticipated by “Stoichiometric LiTaO₃ for dynamic holography in the near UV wavelength range” to Furukawa et al. (hereinafter “Furukawa”).

Claims 1-6 stand rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Furukawa in view of “Nonvolatile holographic storage in photorefractive lithium tantalite crystals with laser pulses” to Imbrock et al. (hereinafter “Imbrock”).

Claims 1-10 stand rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Furukawa in view of U.S. Patent No. 5,440,669 to Raklujic et al. (hereinafter “Raklujic”) and Imbrock.

Claims 1-10 stand rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Furukawa in view of Raklujic and Imbrock and further in view of U.S. Patent Publication No. 2002/0176126 to Psaltis et al. (hereinafter “Psaltis”).

Summary of the Response to the Office Action

Applicants have amended claims 1, 4 and 7 in order to differently describe embodiments of the disclosure of the instant application by incorporating features of previous dependent claims 3, 6 and 10, respectively. Accordingly, claims 3, 6 and 10 have now been canceled without prejudice or disclaimer and claims 1, 2, 4, 5 and 7-9 remain currently pending and under consideration.

Rejections under 35 U.S.C. §§ 102(b) and 103(a)

Claims 1-6 stand rejected under 35 U.S.C. § 102(b) as being fully anticipated by Furukawa. Claims 1-6 stand rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Furukawa in view of Imbrock. Claims 1-10 stand rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Furukawa in view of Raklujic and Imbrock. Claims 1-10 stand rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Furukawa in view of Raklujic and Imbrock and further in view of Psaltis.

Applicants have amended claims 1, 4 and 7 in order to differently describe embodiments of the disclosure of the instant application by incorporating features of previous dependent claims 3, 6 and 10, respectively. Accordingly, claims 3, 6 and 10 have now been canceled without prejudice or disclaimer. To the extent that the Examiner might choose to maintain the previously-applied rejections against newly-amended independent claims 1, 4 and 7, the rejections are respectfully traversed for at least the following reasons.

Applicants respectfully submit that the features newly-recited in each of independent claims 1, 4 and 7 pertain to the proton concentration in the lithium tantalate single crystal such that the infrared absorption coefficient in the [OH] stretching mode falls within a range of 0 cm^{-1} to 0.15 cm^{-1} . Applicants respectfully submit that with this feature of properly controlled proton concentration, the lithium tantalate single crystal exhibits a suitable data storage lifetime in the two-color holographic system.

Applicants will now comment on specific points made by the Examiner in the Final Office Action in the following discussion.

With regard to the rejection at item 4, beginning at page 2 of the Office Action, Applicants respectfully submit that Furukawa discloses the use of a lithium tantalate single

crystal for dynamic holography, more particularly a lithium tantalate single crystal having a mole ratio: $\text{Li}/(\text{Ta}+\text{Li}) = 0.4975$ grown under the condition of Oxygen/Nitrogen ratio = 1 : 100.

However, Applicants respectfully submit that Furukawa does not disclose, nor even suggest, the specific proton concentration suited for the two-color hologram, as specifically described in newly-amended independent claims 1, 4 and 7 of the instant application.

With regard to the rejection at item 5, beginning at page 3 of the Office Action, Applicants respectfully submit that the applied secondary reference to Imbrock discloses the use of an iron-doped lithium tantalate ($\text{LiTaO}_3:\text{Fe}$) for two-color holographic recording. Applicants respectfully submit that the iron-doped lithium tantalate has a congruently molting composition and is reduced by annealing in a vacuum. However, Applicants respectfully submit that neither of Imbrock nor Furukawa discloses, nor even suggests, the specific proton concentration suited for the two-color hologram, as specifically described in newly-amended independent claims 1, 4 and 7 of the instant application. Accordingly, Applicants respectfully submit that the advantageous combination of features described in each of newly-amended independent claims 1, 4 and 7 of the instant application could not be obtained even assuming, strictly arguendo, that one might be led to combine the disclosures of Imbrock and Furukawa as proposed by the Examiner in this particular rejection.

With regard to the rejection at item 6, beginning at page 4 of the Office Action, Applicants respectfully submit that the applied secondary reference to Rakulijic merely discloses a type of holographic recording applicable to optical filters. Along the lines of the foregoing discussion, Applicants respectfully submit that none of the applied Furukawa, Imbrock and Rakulijic references disclose, or even suggest, the specific proton concentration suited for the two-color hologram, as specifically described in newly-amended independent claims 1, 4 and 7

of the instant application. Accordingly, Applicants respectfully submit that the advantageous combination of features described in each of newly-amended independent claims 1, 4 and 7 of the instant application could not be obtained even assuming, strictly arguendo, that one might be led to combine the disclosures of Imbrock, Furukawa and Rakulijic, as proposed by the Examiner in this particular rejection.

With regard to the rejection at item 7, beginning at page 5 of the Office Action, Applicants respectfully submit that the applied secondary reference to Psaltis merely discloses a mutli-channel tunable filter.

In summary, for at least the foregoing reasons, Applicants respectfully submit that none of the applied Furukawa, Imbrock, Rakulijic and Psaltis references disclose, or even suggest, the specific proton concentration suited for the two-color hologram, as specifically described in newly-amended independent claims 1, 4 and 7 of the instant application. Accordingly, Applicants respectfully submit that the advantageous combination of features described in each of newly-amended independent claims 1, 4 and 7 of the instant application could not be obtained even assuming, strictly arguendo, that one might be led to combine the disclosures of Furukawa, Imbrock, Rakulijic and Psaltis, as proposed by the Examiner in the rejections of the Office Action.

Accordingly, Applicants respectfully assert that the rejections under 35 U.S.C. §§ 102(b) and 103(a) should be withdrawn because none of Furukawa, Imbrock, Rakulijic and Psaltis, whether taken singly or combined, teach or suggest each feature of newly-amended independent claims 1, 4 or 7 of the instant application. As pointed out in MPEP § 2131, "[t]o anticipate a claim, the reference must teach every element of the claim." Thus, "[a] claim is anticipated only if each and every element as set forth in the claim is found, either expressly or inherently

described, in a single prior art reference. Verdegaal Bros. v. Union Oil Co. Of California, 2 USPQ 2d 1051, 1053 (Fed. Cir. 1987)." Also, MPEP § 2143.03 instructs that "[t]o establish prima facie obviousness of a claimed invention, all the claim limitations must be taught or suggested by the prior art. In re Royka, 409 F.2d 981, 180 USPQ 580 (CCPA 1974)."

Furthermore, Applicants respectfully assert that the remaining dependent claims 2, 5, 8 and 9 are allowable at least because of their dependence from newly-amended independent claim 1, 4 or 7, and the reasons set forth above.

An indication is provided at page 2, section 1 of the Office Action that the Examiner "has not been able to procure a copy of Kitamura 'Breakthrough in ferroelectric single crystals for optical applications control of non-stoichiometric defects.'" In response to the Examiner's indications at page 2, section 1 of the Office Action, Applicants are attaching hereto a copy of the subject article.

CONCLUSION

In view of the foregoing discussion, Applicants respectfully request the entry of the amendments to place the application in clear condition for allowance or, in the alternative, in better form for appeal. Should the Examiner feel that there are any issues outstanding after consideration of this response, the Examiner is invited to contact Applicants' undersigned representative to expedite prosecution. A favorable action is awaited.

EXCEPT for issue fees payable under 37 C.F.R. § 1.18, the Commissioner is hereby authorized by this paper to charge any additional fees during the entire pendency of this application including fees due under 37 C.F.R. § 1.16 and 1.17 which may be required, including

any required extension of time fees, or credit any overpayment to Deposit Account No. 50-0573.

This paragraph is intended to be a **CONSTRUCTIVE PETITION FOR EXTENSION OF TIME** in accordance with 37 C.F.R. § 1.136(a)(3).

Respectfully submitted,

DRINKER BIDDLE & REATH LLP

Dated: August 23, 2007

By:



Paul A. Fournier

Reg. No. 41,023

Customer No. 055694

DRINKER BIDDLE & REATH LLP

1500 K Street, N.W., Suite 1100

Washington, DC 20005-1209

Tel.: (202) 842-8800

Fax: (202) 842-8465

解 説

強誘電体光学単結晶のブレイクスルー
——不定比欠陥の制御——

北 村 健 二

光変調、光スイッチ、集積E/Oデバイス、波長変換、デジタルホログラムなどに、強誘電体単結晶の代表であるニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウムは魅力的な材料である。しかし SAW フィルターに用いられているこれらの従来材料を、そのまま光機能素子用材料に利用するとさまざまな特性上の弊にぶつかる。これは、市販単結晶の育成上の制約から、従来結晶には多量の不定比欠陥が含まれているためで、この不定比欠陥を制御した結晶を育成し特性を調べると、従来材料よりはるかに優れた光機能特性を有していることが明らかになってきた。材料におけるブレイクスルーは、この不定比欠陥制御が基本であるという観点から、LN、LT における従来材料と欠陥制御材料の特性における比較を総合的に報告する。

Keywords: LiNbO_3 , LiTaO_3 , nonstoichiometry, defect control, electro-optics, nonlinear optics, ferroelectric domain, quasi-phase matching device, volume holography

1. ま え が き

強誘電体光学単結晶の代表的な材料は、ニオブ酸リチウム (化学式 LiNbO_3 : LN と略称)、タンタル酸リチウム (LiTaO_3 : LT) である。どちらも擬イメナイト構造をもち、室温では空間群 $R3c$ の三方晶で、対称中心のない強誘電相である。LN と LT はともに、1949 年にフラックス法で初めて Matthias と Remeika によって単結晶として育成され、その強誘電性が報告された¹⁾。その後、1964/65 年に Ballman らにより引き上げ法で大型単結晶が育成されてから²⁾、急速にそれらの諸特性、相図が調べられてきた。ともに優れた圧電特性、電気光学特性、非線形光学特性を有し、これほど多分野にわたり数多く研究されてきた酸化物単結晶も少ない。酸化物単結晶の代表中の代表である。なによりも、比較的高品質で均質の大型単結晶が育成できるという点は、他の強誘電体単結晶材料ではかなわない。しかも、表面弾性波 (SAW) フィルター用材料として確固たる基盤を築いた。LN はテレビ、ビデオのフィルター素子として、依然中心的材料である。最近では世界的な移動体通信市場の拡大に伴い、LT ウェハの需要は驚異的に伸びている。移動体通信の応用 (特定の文化をも築こうとしている) や広がりには、まだまだ未知の可能性もあり、この勢いは当面変わりそうにない。ここにきて SAW フィルターでは LT が主役となってきたといえる。特に LT ウェハの供給元は現在のところ日本がほぼ独占しており、われわれにとってかなり重要な材料である。しかし、大きな市場のあるものは価格競争が激しく、材料屋にはきびしい要求がつけつけられる。市販されている SAW 用ウェハ価格は、3 インチ径 LN ウェハで 2000 円以下、

3 インチ径 LT ウェハで 5000 円程度と、材料屋からみれば涙が出るほど安い。一方、デバイス屋からみれば、大型で、ある程度品質管理のできている本材料は、よだれが出るほど使いたくなる。

入手しやすく、優れた素質をもつこれらの材料を、光情報技術に用いる光機能素子 (光変調、光スイッチ、波長変換、体積ホログラム) へ応用する研究も、長い歴史と膨大な蓄積がある。LN を用いた光デバイスはいくつか実用化されてきたが、近年の光情報技術における発達は、材料へ求める仕様がますます高まり、材料の開発はその要求に追いついていけない状態である。光変調素子でも 10 GHz 以上の高周波数仕様に現状の LN は苦しい。周期的分極構造による擬似位相整合 (QPM) 波長変換素子も大きな期待の割には、短周期分極構造作製の難しさ、光損傷の問題などで開発が足踏み状態である。ホログラムへの応用でも結晶材料の高感度化が難しく、長い歴史の割には目の目を見えていない。

これらの問題は、LN や LT の限界を物語るものであろうか? それを判断する前に、市販されている従来材料は多量に欠陥を含んでいることを考慮しなくてはならない。Ballman が大型単結晶を育成して以来³⁾、LN と LT は高温において $[\text{Li}/\text{Nb}]$ 比や $[\text{Li}/\text{Ta}]$ 比で幅広い不定比性を示すことがわかり、相図の研究も盛んに行われた⁴⁻⁶⁾。Ballman も使った従来の引き上げ単結晶育成法 (チョクラルスキー法: 略して CZ 法) では、育成する結晶と融液の組成が一致していないと均一の単結晶は育成できない。したがって、世に出ている大型 LN、LT 単結晶は、誕生したときからコングルエント (一致溶融) 組成に近いものであったといえる。市販結晶で使われるコングルエント組成は、Nb あ

無機材料研究所第 13 研究グループ 〒305-0044 つくば市水本 1-1.
Breakthrough in ferroelectric single crystals for optical applications —Control of nonstoichiometric defects—. Kenji KITAMURA.
National Institute for Research in Inorganic Materials (1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044)

分類番号 5.3, 6.2

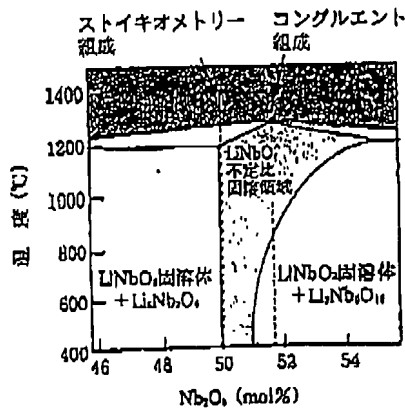


図1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系2成分系におけるLNにおける相関係の概図 (文献8による)。

るいはTa成分が過剰で、Li:Nb比あるいはLi:Ta比がおよそ48.5:51.5ぐらいにある。本組成では、数%に達するNbあるいはTa過剰イオンがLiイオンを置き換えているし(アンチサイト欠陥)、Liイオンサイトに、やはり数%の空位欠陥をもたしている⁹⁾。この影響はSAWフィルターとしては深刻でないとしても、光機能の応用には無視することができない。光機能単結晶で、数%に及ぶ添加成分を含んでいたら、本来の特性がでるとは思えない。したがって、欠陥を多量に含んでいる市販の材料から、LN、LTの光機能特性の限界を語るのには、ややフェアでないといえる。

筆者は、応用物理65巻(1996)で「 LiNbO_3 の不定比欠陥と光学特性」という解説を載せた⁷⁾。そこでは、従来の方法で育成した単結晶は不定比欠陥密度が高く、しかも光学特性はその欠陥に強く影響されている具体例を述べた。当時はホログラムへの応用が中心テーマで、2光波混合特性などの不定比欠陥密度依存性などを主として報告した。しかし、従来の材料と不定比欠陥を制御した材料をさまざまな特性で比較する研究を通して、欠陥制御が光機能素子への応用においてブレークスルーの役を果たしうると考えられるようになった。本稿では、問題となっていた特性などにおいて、欠陥制御でLNやLTがどのように変わるかを述べ、応用の将来的な展望を検討したい。

2. 不定比欠陥制御単結晶育成

前稿でも述べたが、ここで定比に近い組成のLN、LT単結晶育成法を簡単に紹介する。高温におけるLN、LTの不定比性は、おもにNb成分過剰側あるいはTa成分過剰側に伸びており、Li成分過剰側に伸びていない(図1参照)。したがって、Congruent組成はNbあるいはTa成分過剰側にある。これに対し、Stoichiometricに近い組成のLN、LTはLi過剰組成の融液と共存する。したがって、適当なLi過剰の融液(例えばLi:NbやLi:Taが60:40ぐらい)を用いれば、そこからStoichiometricに近い組成の結晶は得られるはずである。しかし、従来のCZ法では、このようなLi過剰の融液から結晶を育成する

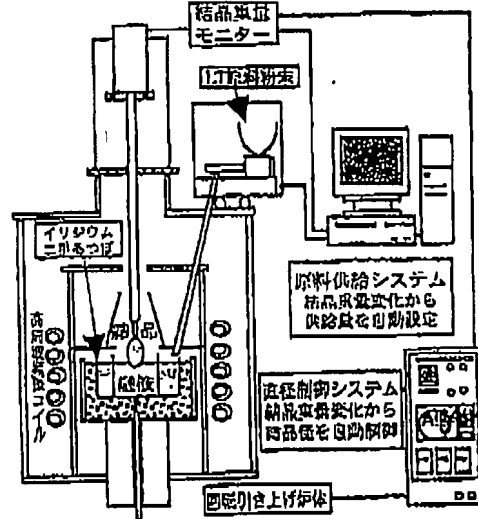


図2 原料供給システムを備えた二重つぼ法によるStoichiometric LT単結晶引き上げ育成装置の概図。

と、融液組成はますますLi過剰となり、共晶点を越えてしまい単結晶育成は不可能となる。そこで、原料供給を伴う二重つぼ法が開発された。そこでは、図2に示すような通常の高周波加熱の単結晶育成炉に二重構造のつぼを用いる。単結晶は内側融液から育成され、周量のStoichiometric組成粉末が、外側融液に全自動原料供給装置から供給される。これによって、つぼ内の融液量は一定に保たれ、育成される結晶と融液の組成が異なっても組成が均一の単結晶が育成される¹⁰⁾。

育成されたLN、LT結晶がどれほどStoichiometricに近いかは、キュリー温度からある程度推定することができる¹¹⁾。Li:Nbが1:1(Stoichiometric)の焼結体は、1204°Cぐらいのキュリー温度を示すのに対し、市販されているCongruent組成LN(CLNと略称)のキュリー温度は各社ばらつきはあるものの、およそ1140°C前後である。ここで、二重つぼ法でLi過剰融液から育成されたLN(SLN)のキュリー温度は、1200°Cに近い。Stoichiometric組成の焼結体試料とCLN結晶のキュリー温度には60°C以上の差があるのに対し、前者とここで育成されたSLN結晶のキュリー温度差は、わずかに4°C程度である。一方、Stoichiometric組成LT焼結体のキュリー温度は695°Cであるのに対し、市販されているCongruent LT(CLT)のそれは600°C前後である。ここでLi成分過剰の融液から育成されたLT(SLT)のキュリー温度は690°Cにも達する。したがって、Stoichiometric組成焼結体試料とCLT結晶のキュリー温度には90°C以上の差があるのに対し、前者とここで育成されたSLT結晶のキュリー温度差は、わずかに5°C程度である。このキュリー温度差がLNやLTの欠陥密度と比例すると仮定すれば¹²⁾、ここで育成されたLN、LT単結晶の欠陥密度は、従来結晶の欠陥密度よりも1桁から1.5桁低いといえる。結晶中の Li_2O mol%はSLN、SLTともに49.9%程度となりきわめてス

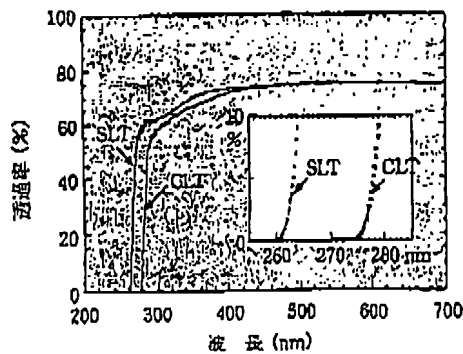


図3 吸収端近傍のスペクトル比較. CLT: コングルエント組成 LT, SLT: ストイキオメトリ組成 LT.

トイキオメトリに近いと推測される。

ただし、依然 1 cm² 結晶中に 10 の 18 鍵オーダーの欠陥が含まれていることは留意しておくべきである。さらにもう一点、図 1 は R. J. Esdaille の報告¹¹⁾ をもとにしたものであるが、一致溶融組成 LN は、低温になると安定相ではなくなくなるとも留意すべきことである。したがって、900°C 以下で CLN を長時間熱処理することは、相分離から他相が析出され散乱の原因となる。これは LT についても同様なことがいえる。この点、SLN, SLT では熱処理による相分離は観察されない。

3. 紫外吸収端と屈折率における変化

ここでは、SLT と CLT を例に吸収端近傍のスペクトルと屈折率を比較する。図 8 からわかるように、CLT の吸収端は 280 nm であるが、SLT のそれは 260 nm で 20 nm ほど短波長化することがわかる^{10,12)}。これは LN においても同様の傾向がみられる。市販の CLN は 320~325 nm に吸収端があるのに対し、SLN の吸収端は 303~305 nm でやはり 20 nm 程度の短波長化が見られる¹⁴⁾。しかし、LT における吸収端は他の強誘電体結晶に比べると短く (KNbO₃ で 380 nm, KTP で 350 nm)。さらに短波長化することは、この紫外領域の光機能素子用として好材料となる。

次に、屈折率の変化を示す。ここでは、LT と LN で大きな違いが現れる。どちらにおいても、常光による屈折率 (n_o) の不定比組成依存性はきわめて小さい。これに対し、異常光による屈折率 (n_e) は強い不定比組成依存性を示し、どちらもストイキオメトリに近づく、 n_e が減少する。ところが、CLN は光学一軸性負 ($n_o > n_e$) であるから、ストイキオメトリに近づくに従い、複屈折が大きくなる。一方、CLT は光学一軸性正 ($n_o < n_e$) であるから、ストイキオメトリに近づくに従い、複屈折はかなり小さくなる。図 4 は LT の複屈折分散を示している。波長 500 nm 近傍では、LT の複屈折は 0.0055 で、SLT では 0.002 程度まで減少する¹⁰⁾。これに対し、SLN の複屈折は 0.097 と約 50 倍大きい。複屈折を嫌うデバイスの設計では、この SLT の低複屈折性が有効である。

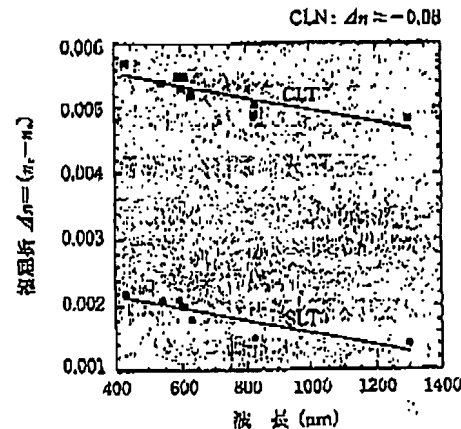


図4 複屈折分散の比較. CLT: コングルエント組成 LT, SLT: ストイキオメトリ組成 LT.

4. 電気光学効果と非線形光学効果における変化

光機能の中心である電気光学定数における CLN と SLN の比較が膨原らによって調べられている¹⁵⁾。市販の無添加 CLN とキュリー温度が約 1200°C の無添加 SLN の電気光学定数がマッハ・ツェンダー干渉法 (波長 633 nm) を用いて計測され、結果が表 1 に示してある。常光での電気光学定数 (γ_{12}) は、 n_e の変化と同じく、CLN と SLN の間には誤差以上の違いは現れない。これに対し、異常光での定数 (γ_{33}) では SLN で 20% 以上大きくくなっている。電気光学効果を用いている光変調や、ホログラムには適した傾向である。

同様に、2 次の光非線形性についても SHG メーカー・フリンジバターンから計測して比較された¹⁶⁾。表 2 からわかるように、 d_{31} は LN においても LT においてもほとんど変化しない。これに対し、 d_{33} は LN で特に強い不定比組成依存性を示している。約 30% も SLN で d_{33} が増大している。性能指数は非線形定数の 2 乗に比例するから、30% の定数増大は性能指数で約 2 倍の向上となる。 d_{33} は特に、LN や LT の擬似位相整合 (QPM) で使える非線形定数であるから、この変化は応用に大きなメリットをもたらす。

表1 LN における電気光学定数の比較¹⁵⁾
(マッハ・ツェンダー干渉法, 波長: 633 nm).

組成	γ_{12}	γ_{33}
定比組成 LN (T_c : ~1200°C)	38.3 ± 1.4	10.4 ± 0.8
一致溶融組成 LN (T_c : ~1140°C)	31.5 ± 1.4	19.0 ± 0.8

表2 LN, LT における 2 次非線形性の比較¹⁶⁾
(SHG メーカー・フリンジ法, 基本波長: 1064 nm).

組成	d_{31}	d_{33}
定比組成 LN (T_c : ~1200°C)	44.3 ± 3.6	6.3 ± 0.6
一致溶融組成 LN (T_c : ~1140°C)	34.1 ± 2.5	6.1 ± 0.6
定比組成 LT (T_c : ~680°C)	30.4 ± 3.2	2.5 ± 0.2
一致溶融組成 LT (T_c : ~600°C)	26.2 ± 2.2	2.8 ± 0.3

LTに関しては、 d_{33} の増大はLNほど顕著に現れていない。それでも約10%程度の増大はありそうである。もともと、LNやLTの d_{33} は他の無機材料に比べて大きいので、10%以下の増大でも低下さえしなければ十分な結果である。

5. 耐光損傷性への影響

強誘電体の光損傷は、不均一照射により生じる空間電場が結晶中に電気光学効果を起こし、その結果、屈折率変動として現れる。この空間電場の大きさは、不均一に光を照射したときに流れる光起電力電流と、それを補償する光伝導度によって次式のように評価できる¹⁷⁾。 $E_{sp} = K\alpha I / \sigma_{ph}$ 。ここで、 K は光起電力定数 (Glass constant)、 α は吸収、 I は光強度、 σ_{ph} は光伝導度である。したがって、光起電力電流が大きく、光伝導度が小さくなると光損傷は強くなる。

LNの場合には、ストイキオメトリーに近づく光伝導度の増加することが観察されている²¹⁾。しかし、光起電力効果もかなり大きくなっていることがわかった¹⁸⁾。その結果、フォトリラクティブ損傷は増大し、リスポンスも遅くなると考えられる。もちろんこの場合、CLNにもSLNにも1~2 wt.ppm程度のFeが不純物として含まれていることも考慮しなければならない。

LTの光損傷については、LNより強いあるいは弱いと、はっきりした解析はされていない。LNでもいえるが、光損傷性は育成時の雰囲気、熱処理雰囲気に強く影響される。LTは高融点のため (~1650°C) イリジウム坩堝を使用し、坩堝を保護するため低酸素雰囲気中で育成される。このときの雰囲気は各社のノウハウであり、まちまちである。CLTのキュリー温度は600°C程度であるから、ポーリングの際には700°C程度にしか加熱しない。LTの場合には育成時における雰囲気と、その後の熱処理条件に光損傷性は左右され、各社にばらつきが生じると考えられる。もちろん、不純物濃度は第一に重要であるが、それ以外に上のような特性にばらつきを起す状況がある。

LTでは、結果にまだばらつきがあるものの、代表的な傾向を捉えるものとして表3のような結果を得ている。LNと比較して興味あることは、LTではストイキオメトリーに近づく、光伝導度が増大し、光起電力効果が減少する。この傾向は直接的な電気的計測だけではなく、2光波混合実験の結果とも一致している¹⁹⁾。したがって、LTではLNとは逆にストイキオメトリーに近づく光損傷は起こりにくくなる傾向が見られるが、これは光起電力効果の不足比組成依存性にLNとLTで違いがあるためである。この原因として、LNとLTのストイキオメトリー組成近くにおける欠陥構造の違いが反映されているものと考えられるが、詳細はまだ明らかになっていない。いずれにせよ、SLTにおける光起電力の減少は、現在考えられている波長変換、ドメインを利用したEOデバイスなどへの応用には大変適している。

6. LNへのMgO添加濃度と耐光損傷性

従来のLNでは、耐光損傷性を増大させる目的で、MgOを添加する方法が一般的に用いられる¹⁹⁾。この効果は、

MgOを5 mol%程度添加することにより現れる。5 mol%という添加量はかなり大きく、均一に添加すること、育成後に単一分域化することも容易ではない²⁰⁾。後に述べる分極反転においても、高レベルMgO添加結晶は扱いにくい。

そこで古川らは、[Li]/[Nb]比およびMgO添加量の異なる種々の組成のLN単結晶を育成し、[Li]/[Nb]比と耐光損傷性を増大させるに必要なMgO添加量の関係を調べた^{21,22)}。ここでは、3シリーズの結晶を育成している。一つは無添加のコングルエント組成融液にMgOの添加量を変えてLN単結晶を育成したもの、これはCLNシリーズで、無添加時における結晶の[Lt]/[Nb]は0.947である。ストイキオメトリーに近い組成のシリーズとしてSLN-IとSLN-II、前者は無添加LN単結晶の[Lt]/[Nb]は0.988、後者は0.993である。それぞれの融液にMgOを添加していくが、結晶中のMgO濃度および[Lt]/[Nb]比はICP発光分析から求めている。図5は各種組成のLN結晶について光損傷しきい値を評価した結果である。光損傷しきい値は、連続発振のNd:YAG-SEGレーザーをLN結晶の光軸と垂直方向から入射し、ビームファンニングが発生する光強度として定義した。無添加の場合には、SLN結晶は無添加CLN結晶に比べて1桁程度光損傷しきい値は低い。が、わずかの量のMgOを添加することで耐損傷しきい値は約5桁以上向上しており、実用上、光損傷の発生が問題とならないレベルにまで材料特性の改善が可能である。また、ストイキオメトリーに近い組成をもつ結晶(SLN-II)ほど、耐光損傷性向上のために必要とされる添加MgO量は少なくてよい(1 mol%程度)ことがわかる。それぞれの光起電力電流密度および光伝導度を測定し、その比から求めた不均一照射で形成される飽和空間電場の結晶組成、MgO濃度依存性を図6に示す。SLN、CLN結晶ともに、MgO添加量の増加に伴い空間電場が減少している。図5で見られる光損傷しきい値の増加と対応させると、空間電場が約100 V/cm以下のサンプルは、数MW/cm²の緑色CW光に対しても光損傷は発生していない。結晶品質を損なわない微量のMgO添加SLN結晶は、耐光損傷性と高品質とが要求される光学応用にとって大きなメリットをもつと考えられる。

7. 分極反転電圧の不足比組成依存性

強誘電体分極を周期的に反転したデバイスにレーザー光を通し、擬似位相整合(QPM)により入射光の波長を変換する技術は、原理上、材料の透明波長領域のすべての波長を発振することができるため、実用化が強く期待されている。特に前述したように、LNやLTでは異常光を使うことにより、他の無機材料よりも大きな非線形光学効果(d_{33})

表3 光起電力、光伝導度、空間電場の比較(測定波長: 632 nm, ビーム強度: 10.5 W/cm²)

	CLN	SLN-I	SLN-II
定比LT (T _c : 687°C)	2.0×10^{-12}	4.0×10^{-14}	0.05
一致融結LT (T _c : 603°C)	4.0×10^{-11}	6.9×10^{-14}	6.0

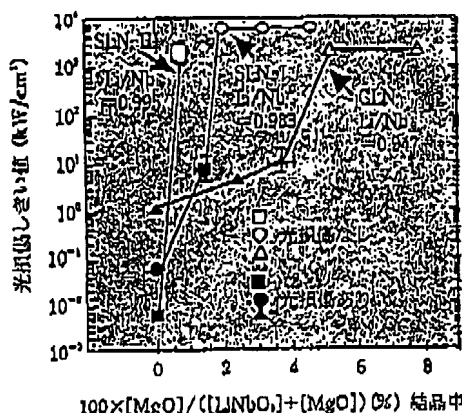


図5 532 nm 波長光による光損失係数と結晶中の Li/Nb 比および MgO 添加量依存性。

を使うことができ、高効率発振が期待できる。ところが、実際に 2 枚ウェハーに電場をかけて周期的に分極反転するのは、かなり難しい。その第一の原因は、CLN や CLT では分極反転に必要な印加電圧（抗電界）が非常に高いことにある。通常、22 kV/mm という高い抗電界が必要であるため、厚い試料で分極反転することができない。一般的に電場をかけて反転する方法²⁰⁾では、現在のところ 0.5~1 mm 厚程度の QPM 素子しか得られない。

これに関して、無機材料研究所とロスアラモス国立研究所のグループは、LN と LT における抗電界が不足比欠陥密度により、大きく変わるという画期的なことを発見した^{21,22)}。図 7 には、そこで得られた CLT と SLT の自発分極と電界のヒステリシス比較を示している。LT の場合、CLT では分極反転に 20~22 kV/mm という高い電圧が必要であったのに、SLT では 2 kV/mm 以下で分極反転できることが判明した。また、CLT の場合、ヒステリシスは電界に対して非対称となっている。この非対称性を内部電場とよんでいる。これに対し、SLT では、このヒステリシスがほとんど対称的であり、内部電場は 0 に近い。しかも、分極反転プロセスはきわめて可逆的で、ホールド時間が短くても反転したドメインを安定化することができる。図 8 には LN における正方向への反転電圧 (E_1)、逆方位（戻り）方向への反転電圧 (E_2)、および内部電場 (E_m) の不足比組成依存性を示している²³⁾。LT 同様、LN においてもストイキオメトリーに近づく反転電圧はかなり低下する。ただし、今までのところ LT ほど低い抗電界値は得られていない。4 kV/mm 程度であるが、それでも CLN の 5 分の 1 以下である。また、内部電場も限りなく 0 に近づく²⁴⁾。これにより、厚く、耐光損傷性に優れた分極反転デバイスの作製が可能となる。

B. 分極の形状と不足比欠陥

CLT の場合には、抗電界が高いだけでなく、分極反転している分極壁の平坦性にも問題があった。図 9 は Gopalan らが室温で CLT に電場をかけ、分極がどのように反転するか、その場観察したものである²⁵⁾。ここでわかる

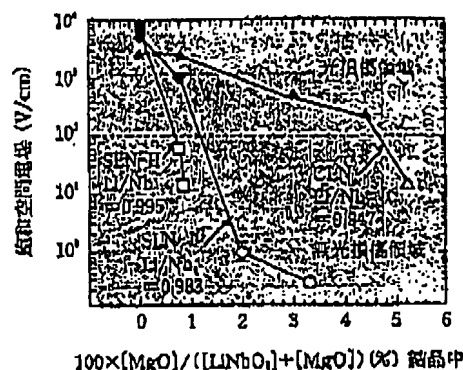


図6 各組成 LN 結晶に生じる空間電場と光損失係数。532 nm 波長、10.5 W 照射時の値から。

ように、CLT の分極は三角形を示している。辺と角が Y 方位を向いている。Y 方位では、わずかな分極があるから、+Y、-Y のどちらかが辺と角の方向になっている。この分極が三角形で発達することは、周期分極構造を形成すると共に、分極壁がノッチング（平坦ではなくギザギザになる）する原因となる。特に、一様電極側（-Z 側）でこの現象が現れる。これに対し、SLT では室温で電場をかけて分極反転する際に分極が六角形を示すことがわかった²⁶⁾（図 10）。分極壁は X 面に囲まれている。LN ではコングルエント組成結晶でも、分極反転では六角形に分極が現れる。なぜ、LT では三角形であるかという疑問に、不足比欠陥が第一の要因であることがわかる。分極壁の移動では律速となる面が現れ、分極反転はカイネティックな要素で支配されている。ここで、不足比欠陥密度は大きな役割を果たす。ともかく、SLT の分極が六角形を示すことは、平坦な周期的分極構造を形成することに役立つ。また、前述したように抗電界が低いので、従来よりもはるかに低い印加電圧（6 kV 程度）のもとでオプティカルパラメトリック発振（OPO）用に 2 mm 厚の QPM デバイスを作製できた。図 11 には、周期的に（30 μm 周期）分極反転したウェハーの Y 断面エッチング像を示している。+Z 面から -Z 面まで分

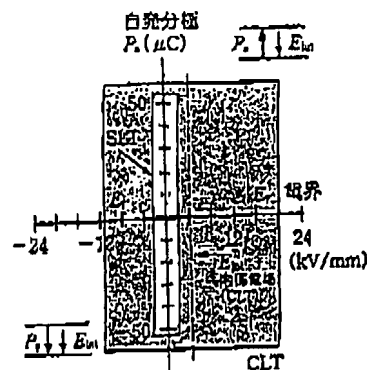


図7 自発分極-外部電界ヒステリシスの CLT と SLT における比較²¹⁾。E₁: 正方向への分極反転電圧。E₂: 逆方位（戻り）方向への分極反転電圧。および E_m: 内部電場。

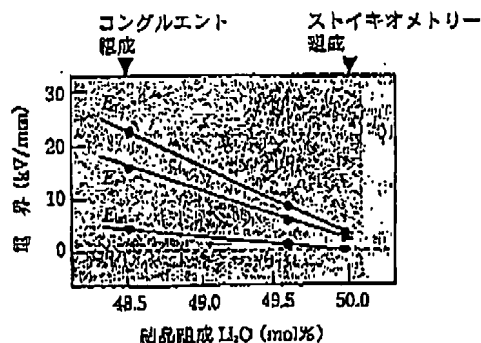


図8 LNにおける反転電場、内部電場の不定比組成依存性²⁴⁾。E₊: 正方向への分極反転電圧、E₋: 逆方向(異方)方向への分極反転電圧、および E_{int}: 内部電場。

域は貫通しており、分域型はきわめて平坦である。実際に、QスイッチNd:YAGレーザーを当て、シグナル光(1.552 μm)出力をCLT(素子厚0.5 mm)とSLTと比較したところ、CLTでの発振しきい値は300 mWであるのに対し、SLTでは120 mWで発振している。また、発振効率はSLTでCLTの約2倍あることも認められた²⁴⁾。これは、周期分極構造がSLTで優れていることを示している。

8. 新しい光機能デバイス用材料として

分極反転を利用した光デバイスはQPMによる波長変換だけではなく、局所的に分極反転した構造のデバイスに均一に電場をかけると、反転している領域とマトリックスで大きな屈折率変化($\Delta n = n^2 E_{\text{int}}$)をもたらすことができる。これにより、高周波で駆動する微細なレンズやリフレクターを作製したり、これらを集積した新しい光機能デバイスがドメインエンジニアリングから考案される^{25,26)}。アイデア自身は決して難しいものではないが、強誘電体で大きな電気光学効果を持ち、かつ分極反転が精密に制御できる材料が求められる。しかし、従来のCLNやCLTでは、QPM-OPOへの応用ですら、ブレイクスルーが必要な状況であった。不定比欠陥を制御することにより、応用に優れた特性が次々と明らかになっており、LNやLTを使った光機能

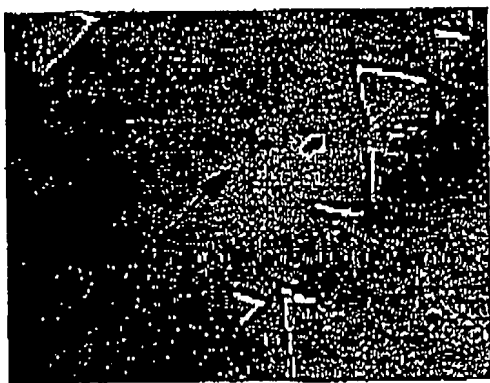


図9 CLTの分極反転過程でその場観察された分域の形状。

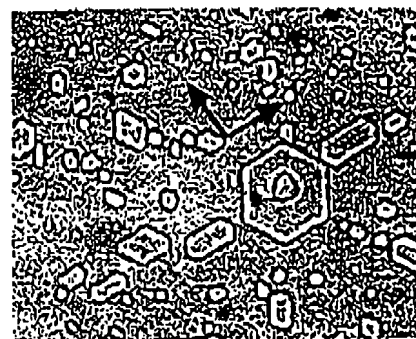


図10 SLTの分極反転で現れる分域の形状(エッチング後の観察)。

デバイス開発に新たな展開(あるいは再度の挑戦というべきか)が期待できる。

本稿では、LNやLTのホログラムへの応用に関して、紙面の制約で紹介できなかった。Ballmanが1964年にLNの大型単結晶を育成すると、光変調などへの応用研究が始まり、2年後には光損傷が現れることが報告された²⁷⁾。その2年後には、このLNの光損傷をホログラムへ応用するアイデアが提案された²⁸⁾。すでに30年以上前のことである。しかし、デジタル技術の発達から、デジタルホログラムでビデオの再生などが試みられたのは90年代に入ってからで、周辺技術(液晶ライトバルブ、小型固体レーザー、CCDカメラ)の発達で体積ホログラムの存在を再びアピールした²⁹⁾。しかし、使われている材料は、Ballmanのころと本質的に変わりはない。新たな試みとしては、鉄を添加したSLNでもデジタルホログラムのデモンストレーションが行われた。前述したように、ストイキオメトリ組成で大きくなる n_{ex} を使う方位を利用すると、従来材料よりもノイズが低く、応答性の速いホログラムメモリーが得られた³⁰⁾。しかし、実用上に求められる仕様には依然遠く、また読み出し中にメモリーが擦断する問題の解決は得られな

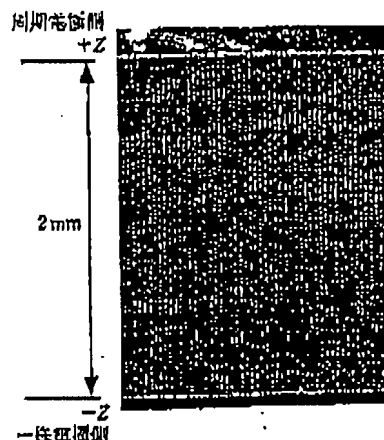


図11 2 mm厚SLTにおける周期的分極反転構造をYZ断面から観察(エッチング処理後に観察)。

った。これに対し、最近では短波長のゲート光と書き込み用に近赤外光を使う2色ホログラムが研究されている。2色ホログラムも基本的なアイデアは古く、すでにLindeらにより1974年には提案されている²⁵⁾。しかし、光量が豊富になったこと、デジタル化も進んだため、従来とはまったく異なる環境で研究が進められている。ここでも、LNの不定比欠陥制御はきわめて重要な役を担っている。いくつかの不純物レベルを使い、また準安定レベルのエネルギーレベルや寿命を設計するのに、従来のように不定比欠陥密度が高い材料はまったく不向きである。不定比欠陥密度を制御し、特定成分を微量に添加したり、あるいは熱および光処理によって前処理することにより、かなり感度がよく、また読み出しに対し不揮発なメモリーを書き込めるようになってきている^{26,27)}。これは大変ファンタジックな応用で、次世代記憶メディアをめざした新たな展開が起こりうるかもしれない。

やっと本来のLN, LTの光学特性が現れてきた観がある。無機材質研究所では、定比LN, LTを実用レベルの材料へ展開する所内大型プロジェクトが2000年度よりスタートしている。ここでは、二重るつぼ法を用い3~4インチ径の定比LN, LT単結晶を育成する技術開発、光機能特性評価法の標準化などを企業・大学との連携を強めて推進している。育成法のわずかな改善により付加価値の高い材料が生産できれば、現在のSAWフィルター用だけでなくさらに大きな市場がLNやLTに期待できる。LN, LTが光機能素子として広く応用されるためには、材料におけるブレイクスルーが求められている状況で、不定比欠陥の制御は最も基本的な役割を果たすと思われる。

謝 辞

本稿の執筆にあたり、多大な支援をいただいた無機材質研究所の竹川俊二氏、古川保典博士、東北大学電気通信研究所の伊藤弘毅教授、畑中孝明氏、長岡技術科学大学の藤原巧博士、ペンシルバニア州立大学のV. Gopalan教授、パイオニア総合研究所の加野秀樹博士、日本特殊陶業の丹羽一夫氏、日立金属の宮本晃男博士、多木化学の寺尾雅樹氏、京セラの須田昇氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) B. Y. Matthias and J. P. Remeika: *Phys. Rev.* 76, 1886 (1949).
- 2) A. A. Ballman: *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 112 (1995).
- 3) P. Lerner, C. Lefras and J. P. Duman: *J. Cryst. Growth* 3/4, 231 (1968).
- 4) L. O. Svensson, M. Eriksson, G. Nakken and A. F. Grande: *J. Cryst. Growth* 22, 230 (1974).
- 5) S. Miyazawa and H. Iwasaki: *J. Cryst. Growth* 10, 276 (1971).
- 6) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, S. Kimura and J. K. Yamamoto: *J. Solid State Chem.* 101, 340 (1992).
- 7) 北村健二, 古川保典, 井伊伸夫: *応用物理* 65, 931 (1996).
- 8) R. J. Esdaille: *J. Appl. Phys.* 58, 1070 (1985).
- 9) K. Kitamura, Y. Furukawa and N. Iyi: *Ferroelectrics* 202, 21 (1997).
- 10) Y. Furukawa, K. Kitamura, E. Suzuki and K. Niwa: *J. Cryst. Growth* 197, 869 (1999).
- 11) H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher and C. D. Brandt: *J. Am.*

- Ceram. Soc.* 68, 493 (1985).
- 12) D. P. Barnie, III: *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 988 (1991).
- 13) G. Montemezzani, P. Bernasconi, P. Günter, Y. Furukawa and K. Kitamura: *OSA TOPS* 27, 18 (1999).
- 14) K. Kitamura, Y. Furukawa, Y. Ji, M. Zgonik, C. Medrano, G. Montemezzani and P. Günter: *J. Appl. Phys.* 83, 1006 (1997).
- 15) T. Fujiwara, M. Takahashi, M. Ohama, A. J. Ikushima, Y. Furukawa and K. Kitamura: *Electron. Lett.* 35, 499 (1999).
- 16) T. Fujiwara, A. J. Ikushima, Y. Furukawa and K. Kitamura: *Tech. Dig. of Meeting on New Aspects of Nonlinear Optical Materials and Devices, Okazaki, 1999*, paper 2.
- 17) 古野勝夫, 大石嘉雄: *固体物理* 13, 720 (1976).
- 18) K. Kitamura, Y. Furukawa, S. Tanaka, T. Yamaji and H. Hatano: *Proc. SPIE* 3201, 151 (1998).
- 19) D. A. Bryan, R. Gerson and H. E. Tomaschke: *Appl. Phys. Lett.* 44, 847 (1984).
- 20) Y. Furukawa, M. Sato, M. C. Bashaw, M. M. Fejer, N. Iyi and K. Kitamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 2740 (1995).
- 21) Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa and H. Hatano: *Opt. Lett.* 23, 1982 (1998).
- 22) Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, Y. Yajima, N. Iyi, I. Mnushkina, P. Guggenheim and J. M. Martin: *J. Cryst. Growth* (2000) 印刷中.
- 23) M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh and K. Watanabe: *Appl. Phys. Lett.* 62, 435 (1993).
- 24) V. Gopalan, T. E. Mitchell, K. Kitamura and Y. Furukawa: *Appl. Phys. Lett.* 72, 1981 (1998).
- 25) K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, V. Gopalan and T. E. Mitchell: *Appl. Phys. Lett.* 73, 3073 (1998).
- 26) V. Gopalan and T. E. Mitchell: *J. Appl. Phys.* 85, 2304 (1999).
- 27) K. Kitamura, Y. Furukawa, T. Hatanaka, H. Ito and V. Gopalan: 掲載予定.
- 28) T. Hatanaka, K. Nakamura, T. Taniuchi, H. Ito, Y. Furukawa and K. Kitamura: *Opt. Lett.* (2000) 印刷中.
- 29) M. Yamada, M. Saito and H. Ooki: *Appl. Phys. Lett.* 69, 3859 (1996).
- 30) M. Kawan, T. E. Schlesinger, D. D. Stancil and V. Gopalan: *J. Lightwave Technol.* 15, 1716 (1997).
- 31) A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein and K. Nassau: *Appl. Phys. Lett.* 9, 72 (1966).
- 32) F. S. Chen, J. T. LaMacchia and D. B. Fraser: *Appl. Phys. Lett.* 13, 223 (1968).
- 33) J. F. Heanue, M. C. Bashaw and L. Fesselink: *Science* 265, 749 (1994).
- 34) H. Hatano, T. Yamaji, S. Tanaka, Y. Furukawa and K. Kitamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 1820 (1999).
- 35) D. von der Linde, A. M. Glass and K. F. Rodgers: *Appl. Phys. Lett.* 25, 217 (1974).
- 36) H. Guenther, R. M. Macfarlane, Y. Furukawa, K. Kitamura and R. R. Neurgaonkar: *Appl. Opt.* 37, 7611 (1998).
- 37) M. Lee, S. Takekawa, Y. Furukawa, K. Kitamura and H. Hatano: *Phys. Rev. Lett.* 84, 875 (2000).

(2000年2月14日 受理)

北村 健二



1974年3月東京大学大学院理学系研究科修士修了。同年4月科学技術庁無機材質研究所研究員。'83年理学博士(東北大学)。'83~'84年フランスCNRS結晶学研究所(グルノーブル)客員研究員。'84年~無機材質研究所総合研究官。'86年~九州大学大学院理工学研究所理研教授(併任)。